

Japanese Patent Laid-Open 9-72761

(57) [abstract]

[object] It is an object of the present invention to provide novel cover glass for meters having self cleaning characteristic comprising both of a soil resistant function based on high oil decomposition activity and transparent and high light transmission.

[means of solution] Cover glass for meters to be installed to meters, characterized in that a titanium oxide thin film having a light catalysis function is provided on at least a part of the surface disposed outside when at least a glass board is installed to meters, and the glass cover comprises glass having an ability to decompose more than $0.5 \mu\text{g}$ of linoleic acid per 1 cm^2 of said titanium oxide thin film per one hour when illuminating ultraviolet light with more than 50% of line transmittance to light having wavelength of 550 nm and with less than 50% of line transmittance to light having wavelength of 350 nm and containing a part of light of at least 300-400 nm to this titanium oxide thin film at the intensity of 5 mW/cm^2 , and this characteristics enables novel cover glass having self cleaning characteristics comprising both of an excellent oil decomposition activity and high transparency to visible radiation.

(51) IntCl⁵

G 0 1 D 11/26

B 0 1 J 35/02

C 0 3 C 17/23

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 D 11/26

B 0 1 J 35/02

C 0 3 C 17/23

技術表示箇所

J

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平7-228308

(22) 出願日

平成7年(1995)9月5日

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(71) 出願人 591249103

財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(71) 出願人 591115936

藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710-5

(74) 代理人 弁理士 阿仁屋 節雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 計器用カバーガラス

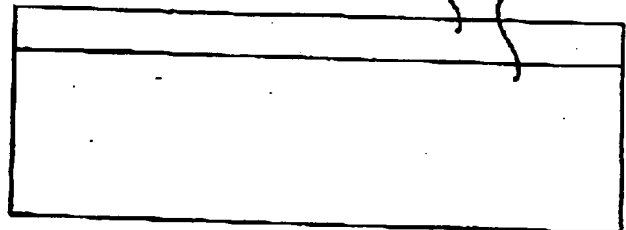
(57) 【要約】

【課題】 高い油脂分解活性に基づく防汚機能と、透明で高い光透過性を兼ね備えた、自己クリーニング性を有する新規な計器用カバーガラスを提供する。

【解決手段】 計器類に取り付けられる計器用カバーガラスであって、ガラス板の少なくとも計器類に取り付ける際に外側に配置される表面の少なくとも一部に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設け、この酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率で50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率で50%以下であり、少なくとも300~400nmの光の一部を含む紫外線光を5mW/cm²の強度で照射した時にリノール酸を該酸化チタン薄膜1cm²あたり1時間につき0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことを特徴とするもので、これによって優れた油脂分解特性と可視光に対する高い透明性を併せ持つ自己クリーニング性を有する新規な計器用カバーガラスとすることを可能とした。

2 酸化チタン薄膜

1 基板



【特許請求の範囲】

【請求項1】計器類に取り付けられる計器用カバーガラスであって、ガラス板の少なくとも計器類に取り付ける際に外側に配置される表面の少なくとも一部に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設け、この酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率で50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率で50%以下であり、少なくとも300~400nmの光の一部を含む紫外線光を5mW/cm²の強度で照射した時にリノール酸を該酸化チタン薄膜1cm²あたり1時間につき0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことを特徴とする計器用カバーガラス。

【請求項2】前記酸化チタン薄膜の膜厚は0.1~5μmであることを特徴とする請求項1に記載の計器用カバーガラス。

【請求項3】前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする請求項1または2に記載の計器用カバーガラス。

【請求項4】前記酸化チタン薄膜は、銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の添加物をチタニウム原子に対して0.05~5原子%含むことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の計器用カバーガラス。

【請求項5】前記カバーガラスと酸化チタン薄膜との間にプレコート薄膜を設けたことを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の計器用カバーガラス。

【請求項6】前記プレコート薄膜の膜厚が0.02~1μmであることを特徴とする請求項5に記載の計器用カバーガラス。

【請求項7】前記プレコート薄膜がSiO₂を主成分とする材料からなる薄膜であることを特徴とする請求項5または6に記載の計器用カバーガラス。

【請求項8】前記プレコート薄膜の少なくとも一層には酸化インジウムおよび/または酸化錫を主成分とする材料からなる薄膜が含まれることを特徴とする請求項4ないし6のいずれかに記載の計器用カバーガラス。

【請求項9】前記カバーガラスがソーダライムガラスを主成分とするガラスからなることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の計器用カバーガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は優れた油脂分解能力に基づく防汚機能を有する各種電子機器やメーター、電子表示装置などに使用される計器用カバーガラス、中でも手垢や皮脂などの油脂分を効率良く分解したり、付着してくる浮遊菌やカビの殺菌や抗菌に効果のある、新規な自己クリーニング性を有する計器用カバーガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種メーターや計測機、表示装置などに

利用されている計器用カバーガラスやレンズには反射防止などの目的で、近年様々なコーティングが施されるようになってきている。例えば、自動車用の計器を例にとればカバーガラスの反射防止と意匠性の向上のためスパッター法などで表面コートする試みが行われている。しかしながら、そうしたカバーガラスの取扱い時や使用時に必然的に付着する手指等の皮脂分や有機物のミスト、空中浮遊菌などによる汚染、特にカビの付着に対しては有効なものは開発されておらず、ワイピングクロス等による頻繁な清掃しか適当な解決策は見当たらなかった。

【0003】一方、従来から酸化チタンを中心とする光触媒を利用して大気中の汚染物質などを除去分解しようとする試みは広く行なわれてきた（例えば、特開平6-385号公報、特開平6-49677号公報等参照）。また、石英ガラス基板にRFスパッター法により1μm厚みの酸化チタン薄膜を付けて水素発生用光半導体電極とした試み（特開昭60-44053号公報参照）や、イオンプレーティング法により眼鏡レンズの表面に酸化チタン膜をつけて、周囲の悪臭成分を分解させようという試み（特開平2-223909号公報参照）等も行なわれている。

【0004】

【発明が解決すべき課題】前記特開平2-223909号公報に記載されている空気浄化眼鏡では、イオンプレーティング法などの物理的方法により酸化チタン薄膜を計器用カバーガラス表面に設けているものの、酸化チタンの同定や薄膜の結晶構造、脱臭効果の判定等について客観的構成やデータの開示がほとんどなされていない。

【0005】従来技術では酸化チタンを薄膜状に形成して実用レベルの高い光触媒作用を得るには、酸化チタンゾルを基板上に焼結形成するか、酸化チタンの微粉末をバインダーとともに塗布焼成する以外に適当な方法はないと考えられていた。しかし、前者では高い活性を有しある程度光透過性のあるものが得られても実用に耐える膜強度を得るには焼結温度をガラス軟化点以上の温度に設定する必要があり、実際にレンズ用ガラスへ応用することは困難だった。また、後者の場合は微粉末化した酸化チタンのため光透過性が極めて低いためレンズ用としては致命的な欠点であり、更に表面の凹凸が激しいので汚れや埃がつきやすいものであった。

【0006】また、スパッタ法などの物理的成膜方法による光半導体薄膜として特開昭60-44053号公報に記載されているものは、光半導体としての水素発生用に石英基板に成膜したもので、本発明が目的とする計器用カバーガラスに付与する油脂分解のための光触媒薄膜には不適当なものである。確かに石英基板では薄い酸化チタン薄膜でもある程度の活性のあるものは得られるものの計器用カバーガラスとしては使用できない。本発明の実施例で述べているように、本発明にかかるプレコート薄膜層を設けるか、或いは酸化チタン薄膜の膜厚をプ

レコート層を設けない場合は厚くしない限り、実用的な組成の計器用カバーガラスでは高い油脂分解活性が得られないためである。

【0007】従来の酸化チタンを付けたガラスでは粉末やゾルを使用したものであるため実質的に不透明で光透過性が低く、例えば自動車の計器などの場合、計器内に光源を設置して光をカバーガラスの外表面にある大気中の汚染物質が最も付着しやすい面（酸化チタン層）へ到達させようとしても困難であった。そのため、利用できる光も計器の外部からの光である車内の微弱な光に限定されるため、透明な酸化チタン薄膜が付いている場合と比較すると光量は格段に少なく汚染物質の分解量も少ない上に、表面の凹凸に起因する汚れや油のミストが付くやすいという欠点があった。

【0008】本発明は上述の背景のもとでなされたものであり、各種計器用のカバーガラスとして、可視光領域の光には透明でかつ表面が平滑で汚れが付きにくく、しかも光触媒活性が高く付着する油脂分などを光によって効率良く分解できるという自己クリーニング性を有する新規な計器用カバーガラスを目的としたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明にかかる計器用カバーガラスは、

（構成1）計器類に取り付けられる計器用カバーガラスであって、ガラス板の少なくとも計器類に取り付ける際に外側に配置される表面の少なくとも一部に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設け、この酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率が50%以下であり、少なくとも300～400nmの光の一部を含む紫外線光を5mW/cm²の強度で照射した時にリノール酸を該酸化チタン薄膜1cm²あたり1時間につき0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことを特徴とする構成とし、この構成1の態様として、

（構成2）前記酸化チタン薄膜の膜厚は0.1～5μmであることを特徴とする構成とし、構成1または2の態様として、

（構成3）前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結品を含むものであることを特徴とする構成とし、構成1ないし3のいずれかの態様として、

（構成4）前記酸化チタン薄膜は、銀、銅、亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも一種の添加物をチタニウム原子に対して0.05～5原子%含むことを特徴とする構成とし、構成1ないし4のいずれかの態様として、

（構成5）前記ガラス板と酸化チタン薄膜との間にプレコート薄膜を設けたことを特徴とする構成とし、この構成5の態様として、

（構成6）前記プレコート薄膜の膜厚が0.02～1μmであることを特徴とする構成とし、構成5または6の

態様として、

（構成7）前記プレコート薄膜がSiO₂を主成分とする材料からなる薄膜であることを特徴とする構成とし、構成5ないし7のいずれかの態様として、

（構成8）前記プレコート薄膜の少なくとも一層には酸化インジウムおよび/または酸化錫を主成分とする材料からなる薄膜が含まれることを特徴とする構成とし、構成1ないし8のいずれかの態様として、

（構成9）前記ガラス板がソーダライムガラスを主成分とするガラスからなることを特徴とする構成としたものである。

【0010】

【作用】上記の構成1によれば、計器類に取り付けられる計器用カバーガラスであって、ガラス板の少なくとも計器類に取り付ける際に外側に配置される表面の少なくとも一部に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設け、この酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率が50%以下であり、少なくとも300～400nmの光の一部を含む紫外線光を5mW/cm²の強度で照射した時にリノール酸を該酸化チタン薄膜1cm²あたり1時間につき0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことを特徴とする構成としたことにより、各種計器類のカバーガラスとして通常要求される光透過性を十分に確保しつつ光触媒作用を誘起させる波長400nm以下の光を極めて有効に吸収して通常の環境で付着する程度の量の油脂成分をも効果的に分解するという画期的な自己クリーニング性能を得ることを可能にしている。勿論、一般的に分解が非常に困難であるといわれている油脂成分さえも分解できる性能を有することから、抗菌、脱臭機能をも合せ持つ。それゆえ、この計器用カバーガラスを、例えば、自動車の計器類カバーガラス、各種計測機器類、あるいは、分析機器類のカバーガラスとして用いると、空中浮遊細菌やごみ等は勿論のこと、従来は除去が非常に困難であったこれらに付着する手垢などの油脂分、室内や戸外に置いた時に付着してくる有機性のミストや油脂分をも付着と同時に分解して除去してしまい、何等手を加えることなく、所期の清浄な状態を自動的に維持できるという画期的な効果を得ることができる。

【0011】構成2によれば、酸化チタン薄膜の膜厚を0.1～5μmにすることによって十分な光触媒活性を有すると同時に、前記測定法による波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上有する酸化チタン薄膜が容易に得られる。膜厚を0.1μm未満にすると十分な光触媒活性が得られなくなるおそれがあり、また、膜厚を5μmを超えたものとするとも膜が白濁化して波長550nmの光に対する直線透過率が50%未満となって十分な透明性を確保できなくなるおそれがあるので好ましくない。

【0012】構成3によれば、酸化チタン薄膜をアナターゼ結晶が含まれるものとするにより、より触媒活性の高いものとしてすることができる。

【0013】構成4によれば、酸化チタン薄膜に、銀、銅、亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加物をチタニウム原子に対して0.05~5原子%添加することにより、触媒活性特に抗菌活性の向上を図ることが可能である。これらの添加物は、種々の添加方法により添加することが可能であるが、微量な添加物を均一に添加する方法として、光触媒作用による光還元法がこの場合最も容易であり優れている。これによって、例えば銀の添加の場合には、光照射されている時だけでなく光照射されていない時でも抗菌活性を高く維持できる利点があり、銅の場合は優れた防カビ性を発揮できる利点があり、亜鉛の添加の場合には酸化チタンの固体酸性を低下させて酸性物質でも表面に吸着しやすくすることができるため、それらの分解除去に有利である。また、こうした添加物は計器用カバーガラスとしては特に可視光透過性が必要とされる場合が多いので、そのために微量均一添加が不可欠となっている。前述の光還元法はその点でも最も優れた方法の一つであり、本発明にかかる酸化チタン薄膜はその目的にかなうものとなっている。

【0014】構成5によれば、計器用カバーガラスと酸化チタン薄膜との間にプレコート薄膜を設けることにより、計器用カバーガラスの成分の一部が酸化チタン薄膜に拡散浸透して酸化チタン薄膜の光触媒作用が低下するといった弊害を防止することができる。また、これにより計器用カバーガラスの材質の選択の幅を拡大することが可能となった。さらには、計器用カバーガラスに直接酸化チタン薄膜を形成する場合には、計器用カバーガラスの中の成分が酸化チタン薄膜に浸透してもそれが電荷分離作用を行う酸化チタンには至らない程度に酸化チタンの膜厚を厚くする必要があったが、その必要がなくなったことで、計器用カバーガラスの材質如何にかかわらず酸化チタン薄膜の膜厚を著しく薄くしても十分な光触媒作用を得ることが可能となった。これにより、種々の計器の種類や目的に応じて所望の屈折率に設定するために用いるガラス板を様々な組成にしなければならない場合も少なくないが、そうした組成の変更があっても十分高活性な光触媒薄膜とすることが可能となった。

【0015】プレコート薄膜の膜厚は、構成6のように0.02~1 μm であれば、プレコート薄膜として採用可能な物質一般を考慮した場合でも、十分な透明性を確保した上でガラス板からの阻害物質の浸透を防止する効果を得ることができる。逆に、0.02 μm 未満では十分な浸透阻止効果が得られず、1.0 μm を超えた膜を形成しても浸透阻止効果にはそれ以上有利な点は生じないばかりでなく、成膜操作が煩雑になると共に、材料によっては透明性を確保できなくなる場合があるため好ましくない。

【0016】基体となるガラス板には通常、成7のように SiO_2 を主成分とする材料でプレコート薄膜を構成すれば、最良の透明性と物質浸透阻止効果を確保できる。

【0017】また、カバーガラスが使用される計器は通常高度な電子機器が使われている場合が少なくないので、構成8のように導電性薄膜をカバーガラス表面に設ければ、外部からのノイズや電磁波による誤動作を防止して回路を保護することも可能となる。

【0018】構成9のように、これらの計器用カバーガラスの材質としては、通常良く使用されているソーダライムガラスを使用することができ、比較的安価なカバーガラスの製造が可能となっている。

【0019】

【実施の形態】

<実施例1>図1は本発明の実施例1にかかる計器用カバーガラスの断面図である。以下、図1を参照しながら実施例1の計器用カバーガラスを説明する。

【0020】図1において、この実施例の計器用カバーガラスは、ソーダライムガラスからなるガラス板1の表面に酸化チタン薄膜2を形成したものである。酸化チタン薄膜2はアナターゼ結晶を含む膜厚4.4 μm の酸化チタン薄膜である。この計器用カバーガラスは次のようにして作成した。

【0021】まず、ソーダライムガラス製の直径120mm、厚さ2mmのガラス板1をパイロソル成膜装置にセットして、チタンテトラインプロポキシド0.5m1をアセチルアセトン1Lに溶かした原料溶液を超音波により霧化させて20m1/m1nで上記装置へ導入して500℃で60分間成膜した。これにより、ガラス板1の表面に均一に酸化チタン薄膜2が成膜されるようにした。走査型電子顕微鏡(SEM)による破断面の観察によりガラス板1の上に膜厚4.4 μm の酸化チタン薄膜2が形成されていることが確認できた。このカバーガラス上の薄膜を薄膜X線回折分析で観測したところ、アナターゼ結晶を含む酸化チタンの結晶であった。

【0022】次に、得られた酸化チタン光触媒薄膜を付けたカバーガラスの光触媒活性の指標となる有害物分解能力と透明性の指標となる光直線透過率を以下の方法により測定した。

【0023】有害物分解能力測定法

有害物質の分解能力の指標として油脂分の分解を測定することとし、代表例としてリノール酸を主成分とするサラダ油の分解活性を調べた。直径120mmのカバーガラスの酸化チタン薄膜2の表面に薄膜1 cm^2 当たり0.1~0.15mgになるように紙で薄く塗布した。塗布量は塗布前後の重量測定により求めた。高圧水銀灯をカバーガラス表面で5mW/ cm^2 となるように設置して照射後、経過時間と重量変化量の関係を求めるため所定時間におけるカバーガラスの重量を精密天秤で測定

し、分解活性の指標とした。

【0024】光直線透過率の測定

酸化チタン薄膜を付けたカバーガラスを光透過率測定用セルに取り付け、同一組成の酸化チタン薄膜の付いていないカバーガラスを用意した。片方を試料側、片方を参照側として、島津製UV-3100PC分光光度計により550nmと365nmの波長の光に対する直線透過率を測定した。

【0025】上述の方法による測定結果は、サラダ油分解活性が $11.5 \mu\text{g}/\text{Hr} \cdot \text{cm}^2$ 、波長550nmの光に対する直線透過率が65%、波長365nmの光に対する直線透過率が12%であり、優れた油脂分解活性と十分な透明性を有することが確認できた。

【0026】また、ガラス板1の一方の表面に酸化チタン薄膜2を有するカバーガラスを入れた容器の他方の面(裏面)から紫外線ランプであるブラックライトFL10BLB(東芝ライテック株式会社の商品名)による光を照射して酸化チタン薄膜を付けた面で $3 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の光照射強度になるよう調節して、同様にサラダ油分解活性を調べたところ、 $6.5 \mu\text{g}/\text{Hr} \cdot \text{cm}^2$ のサラダ油分解活性が得られることが確認された。このことはガラス板に酸化チタン光触媒膜を付けた本発明のカバーガラスの場合、酸化チタン薄膜を設けた側の表面からの光だけではなく、裏面からの光も十分利用できることを示している。(この実施例は計測装置の内部にブラックライトを組み込んで、計測装置のカバーガラスの外側の汚れ防止を想定したものである)。

【0027】<実施例2~4>実施例1と同様にして酸化チタン薄膜の膜厚を変えたほかは実施例1と同様の構成を有し同様の方法で製造したものである。各実施例の膜厚、サラダ油分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0028】図3の表に示されるように、各実施例とも優れたサラダ油分解活性と十分な透明性を有していることが分かる。

【0029】<実施例5>この実施例は、実施例1における酸化チタン薄膜2に銀を添加したものである。酸化チタン薄膜を膜厚 $3.6 \mu\text{m}$ になるまで実施例1と同様にして付けた直径120mmのカバーガラスを幅15cm、長さ15cm、深さ1cmのガラス容器に入れ、1%の硝酸銀水溶液50mlを加えて、400Wの高圧水銀灯を10分間照射し、40分間紫外光を照射して、酸化チタン薄膜に金属銀を光還元により微量析出させた。銀付着量はSEM-EDS法により求め、サラダ油分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図3に表にしてまとめて掲げた。

【0030】図3の表に示されるように、各実施例とも優れたサラダ油分解活性と十分な透明性を有していることが分かる。

【0031】<実施例6~8>これらの実施例は、図2に示したように実施例1における酸化チタン薄膜2とカバーガラス1との間に、 SiO_2 膜からなるプレコート薄膜をディップコートによって形成したほかは実施例1と同様の構成を有し同様の方法で製造したものである。各実施例のプレコート薄膜及び酸化チタン薄膜の膜厚、並びにサラダ油分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0032】図3の表に示されるように、プレコート薄膜層がない実施例1~4に比較して、酸化チタン薄膜を薄くしても優れたサラダ油分解活性を示すことから、より高い透明性を確保できることが分かる。

【0033】<実施例9>この実施例は、実施例6と同様の構成を有し、ガラス板1の上に膜厚 $0.05 \mu\text{m}$ の SiO_2 膜からなるプレコート薄膜3をディップコートによって形成し、更に、その上に同じくディップコートにより酸化チタン薄膜2を形成させたものである。チタンテトライソプロポキシド 0.5 mol をアセチルアセトン1Lに溶解させた原料溶液に、プレコート薄膜3を付けたカバーガラスを浸漬し $0.5 \text{ cm}/\text{秒}$ の引き上げ速度でゆっくりと引き上げ室温下乾燥後 400°C で焼成する操作を13回繰り返して膜厚 $1.4 \mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜を形成させた。サラダ油分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0034】図3の表に示すように、優れたサラダ油分解活性と光直線透過率を示すことが分かる。

【0035】<実施例10>この実施例では、図4に示されるように、実施例6~8と同様な方法によってガラス板1の上に SiO_2 膜からなるプレコート薄膜3をディップコートによって形成し、次に、プレコート薄膜3の上に第二のプレコート薄膜として酸化錫を8%含む酸化インジウム薄膜(ITO膜)よりなるプレコート薄膜4を $0.2 \mu\text{m}$ の膜厚で前記パイロゾル装置によって成膜し、その後実施例1と同様の方法により酸化チタン薄膜2を設けた構成としたものであり、プレコート薄膜の膜厚、並びに油脂分解活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0036】図3の表からも分かるように、実施例6~8の場合と同様プレコート層のない酸化チタン薄膜の場合より薄い膜で高いサラダ油分解活性を示すものが得られている。また、この実施例10の場合、透明導電膜がプレコートされているため、ガラス体を透過する電磁波も弱くなっており、更に、静電気によるゴミの付着も少なくなっていた。

【0037】<比較例1>実施例1に使用した直径120mmのカバーガラスを使用して実施例1と同様の方法により、カバーガラス表面に膜厚 $0.05 \mu\text{m}$ の酸化チ

タン薄膜を付け、実施例1と同様にしてサラダ油分解活性、可視光直線透過率、紫外光直線透過率を測定した。その測定結果を図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0038】図3の表に示されるように、この比較例では、可視光領域の透明性は良いが、光触媒活性であるサラダ油分解能力は非常に低いことが分かる。

【0039】＜比較例2＞実施例6と同様にして、直径120mmのガラス板表面に SiO_2 からなる膜厚0.1 μm のプレコート薄膜をディップコート法により付けて、その後実施例6と同様の方法により膜厚5.5 μm の酸化チタン薄膜を付け、実施例1と同様にしてサラダ油分解活性、可視光直線透過率、紫外光直線透過率を測定した。その測定結果を図3に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

【0040】図3の表に示されるように、この比較例では、サラダ油分解活性は優れているものの、可視光の直線透過率が45%と低く、ガラス表面も白濁しているものであった。

【0041】なお、本発明の計器用カバーガラスに用いるガラス板としては、ボロシリケートガラスのような理化学機器用のガラスでも使用可能であるが、通常の板ガラスや窓ガラスに使用されているガラスであっても、その材質に関しては特に制限はない。

【0042】酸化チタン薄膜のサラダ油分解活性は、基体のカバーガラスがソーダライムガラスなどの場合、基体から拡散してくるナトリウム等のアルカリ成分により阻害されるので、こうした成分の拡散防止のため基体上にプレコート薄膜を設けることが望ましい。これによって安価なソーダライムガラスなどのアルカリ成分が拡散する恐れのあるガラスでも有利に使用できる。

【0043】酸化チタン薄膜は厚さ0.1 μm ～5 μm であり、0.1 μm 未満であると透明性はあるが活性が低いため実用性に乏しくなり、5 μm を超えると活性を高く維持できる上に光の干渉による着色も減少する利点はあるものの、膜が白濁傾向となり膜の剥離が起きたり成膜時間が長くなるなどの欠点も発生しやすくなる。

【0044】また、成膜する酸化チタンの膜厚を大きく例えば0.3 μm ～5 μm とし、酸化チタン薄膜中のナトリウム濃度を傾斜的に低下させ、薄膜表面近傍においての酸化チタンを光触媒として活用することも可能であり、この場合、プレコート薄膜を省略することができる。

【0045】プレコート薄膜は厚さ0.02 μm ～1 μm であり、0.02 μm 未満ではアルカリ拡散は防止能力が低くなり、1 μm を超えるとアルカリ拡散防止能力には支障ないものの、光透過性が低下し、成膜条件が煩雑となるため好ましくない。プレコート薄膜を設けることで基体からのナトリウム等のアルカリ成分の拡散を防止できるので、酸化チタン薄膜の膜厚を薄くすることが

でき、より可視光領域で透明性の高い計器用カバーガラスを得ることができる。

【0046】プレコート薄膜の組成は、可視光透過率が高く、基体からのナトリウムの拡散を押さえることが可能な薄膜なら制限はなく、例えば SiO_2 薄膜、酸化錫薄膜、インジウム添加酸化錫薄膜、酸化インジウム薄膜、錫添加酸化インジウム薄膜、酸化ゲルマニウム薄膜、アルミナ薄膜、ジルコニア薄膜、 $\text{SiO}_2 + \text{MO}_x$ (MO_x は P_2O_5 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 から選ばれた少なくとも一種の金属酸化物)薄膜をその例として挙げることができるが、アルカリ拡散防止能の見地から、酸化珪素薄膜、または SiO_2 に P_2O_5 を5重量%程度添加した薄膜が特に望ましい。

【0047】また、特に電磁波シールド機能を付与するため、プレコート薄膜の中の一層に導電性薄膜を設ける場合は、可視光に対する透明性と導電性を併せ持つ酸化錫薄膜、インジウム添加酸化錫薄膜、酸化インジウム薄膜、錫添加酸化インジウム薄膜などが望ましく、中でも酸化錫を5～10%含む酸化インジウム透明薄膜は高い可視光透過率と優れた導電性を有しているので好ましい。

【0048】さらに、光触媒活性の高い酸化チタン薄膜を得るための必要条件是、少なくともアナターゼ結晶を含むことが必要である。アナターゼ結晶は、成膜温度または成膜後の熱処理温度が高いと相転移して一部がルチル結晶に変化するのでルチル結晶を含んだアナターゼ結晶の酸化チタン薄膜も好適に用いられる。しかし、高温でアナターゼ結晶のすべてをルチル結晶にすると相転移による酸化チタンの薄膜の白濁が生じるので可視光透過率を減少させるため好ましくない。

【0049】本発明において酸化チタン薄膜及びプレコート薄膜の成膜法としては、通常用いられている成膜法はすべて使用可能である。即ち、化学的気相析出法(CVD法)やスプレー法、ゾル溶液の吹き付け法、超音波によるミストを熱分解させるパイロソル法、ディップ法、スピコート法、印刷法などの化学的成膜方法だけではなく、物理的成膜法としてのスパッター法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、微粉末やゾルを用いた溶射法など様々な成膜法が採用可能である。中でも、窓用ガラスへの成膜を考えると、CVD法、スプレー法、パイロソル法などの窓用ガラス製造工程中へ組み込みが可能な成膜法が工業生産を考えた場合には有利である。但し、基体をガラス軟化点以上の高温例えば600℃以上の高温に保つ必要のある成膜法は、基体であるガラス板の変形や基体からのナトリウム等のアルカリ成分の拡散を促進するため、好ましくない。

【0050】プレコート薄膜を製造する薬剤としては、 SiO_2 を生成するものとしては、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_3$ などのシリコンアル

当キシド及びその縮合物や SiCl_4 などのシリコンハロゲン化合物などがあり、酸化錫を形成するものとしては、 $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{AcAc})_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_4$ 、 SnCl_4 などがあり、酸化インジウムを生成するものとして、 $\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{In}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 InCl_3 、 $\text{In}(\text{AcAc})_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などがあり、酸化ゲルマニウムを生成するものとしては、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 GeCl_4 などがあり、アルミナを生成するものとしては、 $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{In}(\text{AcAc})_3$ 、 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などがあり、五酸化リンを生成するものとして、 $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 H_3PO_4 、 P_2O_5 などがあり、酸化ほう素を生成するものとして、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{B}(\text{AcAc})_3$ 、 BCl_3 、 H_3BO_3 などがあり、これら通常使用可能な化合物またはそれらの混合物が使用できる。なお、化学式中、 AcAc は $\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$ （アセチルアセトナート）を示す。

【0051】酸化チタン薄膜を製造する薬剤としては、 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$ などのチタンアルコキシド、チタンアルコキシドにエチレングリコールなどのグリコール類、酢酸や乳酸などのカルボン酸類、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、アセチルアセトンなどの β -ジケトン類との付加反応物や錯体、及び TiCl_4 などの塩化物をエタノールなどの汎用アルコール、酢酸エステルや β -ジケトンなどの溶剤に溶解したものまたはそれらの混合物などが使用できる。

【0052】光触媒反応を促進させるために公知の方法により種々の添加物を加えることも可能である。例えば光透過性を失わない程度に、微量の金属（金、白金、パラジウム、銀、銅、亜鉛）を光触媒反応を利用した光電着法により酸化チタン薄膜に均一に担持させて、油分解活性の向上による高い自己クリーニング性を持たせたり、高い抗菌活性を持たせたりすることも可能である。

【0053】さらに、電磁波シールド機能を付与するためにプレコート層の上にインジウムドープ酸化錫膜を形成させて導電性を付与し、更にその上に酸化チタン薄膜を形成することにより、外部からの電磁波を本発明にかかる窓ガラスによってシールドすることも可能である。

【0054】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明にかかる計器用カバーガラスは、計器類に取り付けられる計器用カバーガラスであって、ガラス板の少なくとも計器類に取り付ける際に外側に配置される表面の少なくとも一部に光触媒作用を有する酸化チタン薄膜を設け、この酸化チタン薄膜を、波長550nmの光に対する直線透過率が50%以上で、かつ波長350nmの光に対する直線透過率が50%以下であり、少なくとも300~400nmの光の一部を含む紫外線光を5mW/cm²の強度で照射した時にリノール酸を該酸化チタン薄膜1cm²あたり1時間につき0.5μg以上分解する能力を有するもので構成したことを特徴とする構成としたことにより、各種計器類のカバーガラスとして通常要求される光透過性を十分に確保しつつ光触媒作用を誘起させる波長400nm以下の光を極めて有効に吸収して通常環境で付着する程度の量の油脂成分をも効果的に分解するという画期的な自己クリーニング性能を得ることを可能にしている。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1にかかる計器用カバーガラスの断面図である。

【図2】実施例6にかかる計器用カバーガラスの断面図である。

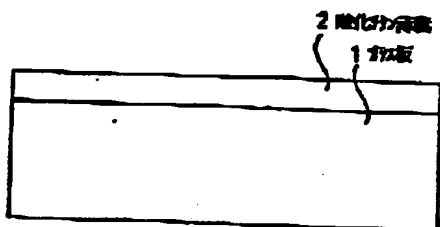
【図3】実施例1~10及び比較例1~2にかかる計器用カバーガラスの特性を表に示した図である。

【図4】実施例10にかかる計器用カバーガラスの断面図である。

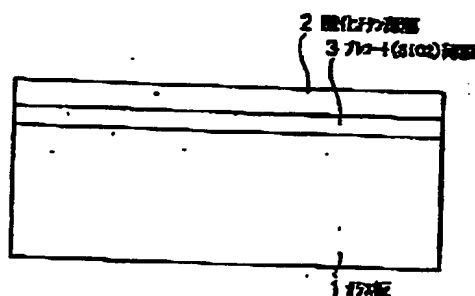
【符号の説明】

1…ガラス板、2…酸化チタン薄膜、3…プレコート層。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(71)出願人 592116165

橋本 和仁

神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地の2

ニューシティ本郷台D棟213号

(71)出願人 594180092

瀬田 智一

神奈川県厚木市森の里3丁目12番地 ベル

ブリーズ森の里2号棟301号

(72)発明者 藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710番地5

(72)発明者 橋本 和仁

神奈川県横浜市栄区飯島町2073番地2 ニ

ューシティ本郷台D棟213号

(72)発明者 瀬田 智一

神奈川県厚木市森の里3丁目12番地 ベル

ブリーズ森の里2号棟301号

(72)発明者 深山 重道

神奈川県小田原市高田680番地

(72)発明者 吉本 哲夫

神奈川県小田原市高田345番地 日本曹達

株式会社小田原研究所内

(72)発明者 斉藤 徳良

東京都千代田区大手町2-2-1 日本曹達株式会社内